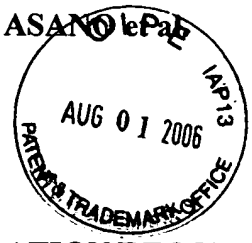
IFW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of: **Satoshi ASANO et al.**



Group Art Unit: **1742**

Application Number: **10/681,319**

Examiner: **Kathleen A. McNelis**

Filed: **October 9, 2003**

Confirmation Number: **3377**

For: **PROCESS FOR SEPARATION/RECOVERY OF PLATINUM GROUP METALS**

Attorney Docket Number: **031175**
Customer Number: **38834**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

August 1, 2006

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-294377, filed on October 8, 2002.

In support of this claim, the requisite certified copy of the original foreign application is filed herewith. Applicants request that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. §119 and that the Patent Office kindly acknowledges receipt of said certified copy.

If any fees are required in connection with this paper, please charge Deposit Account No. 50-2866.

Respectfully submitted,

WESTERMAN, HATTORI, DANIELS & ADRIAN, LLP

Sadao Kinashi
Attorney for Applicants
Registration No. 48,075
Telephone: (202) 822-1100
Facsimile: (202) 822-1111

SK/if

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:	２００２年１０月　８日
出願番号 Application Number:	特願２００２－２９４３７７
パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号 The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is	ＪＰ２００２－２９４３７７
願人 Applicant(s):	住友金属鉱山株式会社

CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

２００６年　７月１０日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中嶋誠

【書類名】　特許願
【整理番号】　02-271
【提出日】　平成14年10月 8日
【あて先】　特許庁長官　殿
【国際特許分類】　C22B 11/00
【発明者】
【住所又は居所】　愛媛県新居浜市西原町３－５－３　住友金属鉱山株式会社　別子事業所内
【氏名】　浅野　聡
【発明者】
【住所又は居所】　愛媛県新居浜市西原町３－５－３　住友金属鉱山株式会社　別子事業所内
【氏名】　真鍋　善昭
【発明者】
【住所又は居所】　愛媛県新居浜市磯浦町１７－５　住友金属鉱山株式会社　新居浜研究所内
【氏名】　福井　篤
【特許出願人】
【識別番号】　000183303
【氏名又は名称】　住友金属鉱山株式会社
【代表者】　福島　孝一
【代理人】
【識別番号】　100106596
【住所又は居所】　東京都豊島区東池袋三丁目９番７号　東池袋織本ビル６階　河備国際特許事務所
【弁理士】
【氏名又は名称】　河備　健二
【電話番号】　03(5979)7501

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　052490

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　要約書　1

【包括委任状番号】　0014197

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　白金族元素の分離回収方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】　白金族元素と不純物元素を含む塩化物溶液から白金族元素を回収する方法において、塩化物溶液をポリアミン型アニオン交換樹脂と接触させて白金族元素を選択的に吸着させる第一の工程、吸着処理後の樹脂を洗浄処理する第二の工程、及び洗浄処理後の樹脂から白金族元素を溶離させる第三の工程を含むことを特徴とする白金族元素の分離回収方法。

【請求項２】　第一の工程において、塩化物溶液の酸化還元電位を７００～１１００ｍＶ（銀／塩化銀電極規準）にすることを特徴とする請求項１に記載の白金族元素の分離回収方法。

【請求項３】　第二の工程において、希塩酸溶液又は水を接触させて、あるいは塩酸溶液と水を順次接触させて洗浄処理することを特徴とする請求項１に記載の白金族元素の分離回収方法。

【請求項４】　第二の工程での希塩酸溶液の塩素イオン濃度が、４モル／リットル未満であることを特徴とする請求項３に記載の白金族元素の分離回収方法。

【請求項５】　第三の工程において、チオ尿素水溶液又は塩酸溶液を接触させて、あるいはチオ尿素水溶液と塩酸溶液を順次接触させて白金族元素を溶離させることを特徴とする請求項１に記載の白金族元素の分離回収方法。

【請求項６】　第三の工程での塩酸溶液の塩素イオン濃度が、４モル／リットル以上であることを特徴とする請求項５に記載の白金族元素の分離回収方法。

【請求項７】　第三の工程での溶離の温度が、６０～９０℃であることを特徴とする請求項５に記載の白金族元素の分離回収方法。

【請求項８】　さらに、第三の工程に続いて、チオ尿素水溶液で溶離させた場合の流出液をアルカリ性にした後、加熱することにより硫化物として白金族元素を回収することを特徴とする請求項１に記載の白金族元素の分離回収方法。

【請求項９】　白金族元素が、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、及びオスミウムの群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴

とする請求項１～８のいずれか１項に記載の白金族元素の分離回収方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、白金族元素の分離回収方法に関し、更に詳しくは、比較的低濃度に白金族元素を含む一方、高濃度に不純物元素を共存する塩化物溶液から、クロロ錯体等の塩化物の形態である白金族元素をその種類を問わず、イオン交換樹脂を用いて選択的に吸着し、溶離する白金族元素を分離回収する方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

白金族元素は、資源的に希少な元素で、白金族元素を高品位で含有する白金鉱石のような天然鉱物での産出は少なく、工業的に生産される白金族元素の原料は、銅、ニッケル、コバルトなどの非鉄金属製錬からの副産物、自動車排ガス処理触媒など各種の使用済み廃触媒などからが大部分を占めている。

【０００３】

この非鉄金属製錬からの副産物は、製錬原料の中にごく微量含有されている白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、及びオスミウムなどの白金族元素が、その化学的性質から主金属である銅、ニッケルなどの硫化濃縮物及び粗金属の中に濃縮され、さらに電解精製など主金属回収工程で残滓等として白金族元素を含む貴金属濃縮物で分離されるものである。

【０００４】

この濃縮物には、主金属である銅、ニッケルなどと共に、他の構成元素である金、銀等の貴金属、セレン、テルル等のＶＩ族元素、ヒ素などＶ族元素が、白金族元素に比べて高含有量で共存するのが通常である。その後、金、銀の回収を経て、白金族元素の回収が行われるが、通常は一旦液中に浸出してから溶媒抽出、イオン交換法などで精製分離して回収される。

【０００５】

イオン交換法を用いた白金族元素の回収方法の従来技術として、白金族元素を含む溶液と水酸基を持たない第四アンモニウム塩型アニオン交換樹脂とを接触さ

せ、ロジウムを除いて、パラジウム、白金を、又は、ロジウム、パラジウム、白金を吸着させ、特定の条件で逐次溶離を行い、これら白金族元素を効率良く分離し製品化可能な純度で回収する方法がある（例えば、特許文献１参照）。

【０００６】

この方法は、このイオン交換樹脂が、白金のヘキサクロロ錯体、パラジウムのテトラクロロ錯体などの塩化物溶液中で安定なクロロ錯体を良く吸着することを利用している。しかし、この方法は、高濃度に複数の白金族元素をふくむ液からの相互分離を主目的とするものである。たとえば、ロジウムは弱く吸着され、酸洗浄処理で容易に溶離されてしまうので、低濃度のロジウム含有液には課題がある。また、イリジウム、ルテニウム、及びオスミウムでは、四価のヘキサクロロ錯体が不安定で塩素イオン濃度の低下によって容易に分解してしまうので、この樹脂による吸着は困難である。

【０００７】

また、ロジウム等の金属中性錯体に対して良好な吸着活性を有する吸着剤として、特定のビニルピリジン系吸着剤が提案されている（例えば、特許文献２参照）。しかし、ピリジン系のイオン交換樹脂は、銅など多くの遷移金属イオンを吸着しやすく、白金族元素のみを選択的に吸着分離するには難点がある。

【０００８】

さらに、硝酸溶液中のルテニウム、パラジウム等の白金族元素及びテクネチウムを選択的に吸着するため、窒素原子を含有する複素環基を官能基とするアニオン交換樹脂もしくは１～２級アミン基を官能基とする弱塩基性アニオン交換樹脂を用い、その後、吸着させたルテニウム、パラジウム、テクネチウムを特定の溶離剤で逐次溶離回収する方法がある（例えば、特許文献３参照）。しかしながら、一般にアニオン交換樹脂は硝酸により劣化しやすく、樹脂の繰返し使用が制限され、また溶離にも濃硝酸などの硝酸性溶液を用いるので樹脂内での急激な酸化還元反応への対策が必要であるなど工業的な課題がある。

【０００９】

ところで、前記した白金族元素を含有する原料から、白金族元素を浸出する工業的な手段としては、液中で安定なクロロ錯体などの塩化物の形態として、容易

に、かつ収率良く浸出できる塩化物溶液にする方法が望ましい。この浸出後液には、白金族元素の他に高濃度に不純物元素が共存するのが通常である。

【００１０】

ここで、この塩化物溶液から、白金族元素を分離回収する方法として、従来技術（特許文献２又は３参照）を用いるためには、中性錯体又は硝酸錯体への化合物変換が必要とされるが、大量の不純物元素が共存する溶液においてすべての金属をこれらの錯体へ変換するのは工業的に困難を伴なう。

【００１１】

したがって、工業的に最も有用な塩化物溶液において、比較的低濃度に白金族元素を含み、高濃度に不純物元素が共存する溶液から、白金族元素をその種類を問わず分離回収する工業的な方法が望まれていた。

【００１２】

【特許文献１】

特開平０７－３１０１２９号公報（第１頁、第２頁）

【特許文献２】

特開平０９－２２５２０３号公報（第２頁）

【特許文献３】

特開平０８－２６９５８５号公報（第２頁）

【００１３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、このような従来技術の問題点に鑑み、比較的低濃度に白金族元素を含む一方、高濃度に不純物元素を共存する塩化物溶液から、クロロ錯体等の塩化物の形態である白金族元素をその種類を問わず、イオン交換樹脂を用いて選択的に吸着し、溶離する白金族元素を分離回収する方法を提供することにある。

【００１４】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、比較的低濃度の白金族元素を含む塩化物溶液にポリアミン型アニオン交換樹脂を適用した

ところ、塩化物溶液中に高濃度の不純物元素が共存するにもかかわらず、白金族元素を効率よく分離回収できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１５】

すなわち、本発明の第１の発明によれば、白金族元素と不純物元素を含む塩化物溶液から白金族元素を回収する方法において、塩化物溶液をポリアミン型アニオン交換樹脂と接触させて白金族元素を選択的に吸着させる第一の工程、吸着処理後の樹脂を洗浄処理する第二の工程、及び洗浄処理後の樹脂から白金族元素を溶離させる第三の工程を含むことを特徴とする白金族元素の分離回収方法が提供される。

【００１６】

また、本発明の第２の発明によれば、第１の発明において、第一の工程において、塩化物溶液の酸化還元電位を７００～１１００ｍＶ（銀／塩化銀電極規準）にすることを特徴とする白金族元素の分離回収方法が提供される。

【００１７】

また、本発明の第３の発明によれば、第１の発明において、第二の工程において、希塩酸溶液又は水を接触させて、あるいは塩酸溶液と水を順次接触させて洗浄処理することを特徴とする白金族元素の分離回収方法が提供される。

【００１８】

また、本発明の第４の発明によれば、第３の発明において、第二の工程での希塩酸溶液の塩素イオン濃度が、４モル／リットル未満であることを特徴とする白金族元素の分離回収方法が提供される。

【００１９】

また、本発明の第５の発明によれば、第１の発明において、第三の工程において、チオ尿素水溶液又は塩酸溶液を接触させて、あるいはチオ尿素水溶液と塩酸溶液を順次接触させて白金族元素を溶離させることを特徴とする白金族元素の分離回収方法が提供される。

【００２０】

また、本発明の第６の発明によれば、第５の発明において、第三の工程での塩酸溶液の塩素イオン濃度が、４モル／リットル以上であることを特徴とする白金

族元素の分離回収方法が提供される。

【００２１】

また、本発明の第７の発明によれば、第５の発明において第三の工程での溶離の温度が、６０～９０℃であることを特徴とする白金族元素の分離回収方法が提供される。

【００２２】

また、本発明の第８の発明によれば、第１の発明において、第三の工程に続いて、チオ尿素水溶液で溶離させた場合の流出液をアルカリ性にした後、加熱することにより硫化物として白金族元素を回収することを特徴とする白金族元素の分離回収方法が提供される。

【００２３】

さらに、本発明の第９の発明によれば、第１～８何れかの発明において、白金族元素が、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、及びオスミウムの群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする白金族元素の分離回収方法が提供される。

【００２４】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の白金族元素の回収方法、特に樹脂の選定、吸着、洗浄、溶離、及び白金族元素の回収の各工程について詳細に説明する。

【００２５】

（１）ポリアミン型アニオン交換樹脂

本発明に用いるポリアミン型アニオン交換樹脂による吸着は、隣接する炭素原子に連なって付いている複数のアミノ基で金属イオンを包み込む効果（錯生成効果）による。複数のアミノ基を官能基とするポリアミン型アニオン交換樹脂は、通常のアニオン交換樹脂より強い錯形成能力を有している。一般に、脂肪族アミンは、アミノ基を持つ炭素が多く連続しているほどいわゆる錯生成効果により金属との錯形成能力が増加することが知られている。また、ポリアミン型アニオン交換樹脂には、四級アンモニウム塩がなく、弱塩基性樹脂に相当するため、弱酸型イオンを吸着しやすい。このため、従来、かん水中の硫酸イオンの分離に使用

されていたが、貴金属類の回収には使われていなかった。本発明のポリアミン型アニオン交換樹脂としては、複数の１～３級アミンからなるアミノ基を官能基とし、かつそれらが相互に隣接することによって、錯生成効果（キレート効果）が期待できる構造の弱塩基性アニオン交換樹脂であればいかなるものでもよく、特に限定されるものではない。

【００２６】

ところで、白金族元素は、塩化物溶液中ではクロロ錯体を形成しているが、白金のヘキサクロロ錯体のような安定な錯体以外に、完全にはクロロ錯体化していない白金族元素の弱酸性の化合物が多く含まれている。これらの形態の白金族元素は、これまでのイオン交換樹脂で吸着されにくかった。

【００２７】

本発明において用いるポリアミン型アニオン交換樹脂は、塩化物溶液中で、これらの完全にはクロロ錯体化していない白金族元素の弱酸性の化合物の錯体も吸着しやすい。またその反面、塩化物溶液中で、アニオンが不安定な銅等の多くの金属イオン、あるいは強酸型イオンを形成するヒ素、６価セレン、６価テルルなどは吸着しにくいという性質を有している。したがって、この化学的性質を利用して、白金族元素の高い選択吸着ができる特徴を有する。

【００２８】

（２）第一の工程（吸着工程）

本発明の第一の工程（吸着工程）は、上記のポリアミン型アニオン交換樹脂を使用し、白金族元素を含有する塩化物溶液から、白金族元素を選択的に吸着する工程である。吸着工程は、既知のカラム式又はバッチ式で行える。

吸着工程における、白金族元素を含有する塩化物溶液の酸化還元電位は、７００～１１００ｍＶが好ましく、より好ましくは、８００～１０００ｍＶ、さらに好ましくは、８５０～９７０ｍＶである。

すなわち、白金族元素は、４価のイオンが最もアニオン錯体を形成しやすいので、主要な白金族元素イオンが四価になる７００ｍＶ以上であることが望ましく、１１００ｍＶを超えると樹脂の酸化劣化が懸念されるためである。

塩化物溶液の酸化還元電位は、吸着工程前の段階で、処理原液に酸化剤を添加

もで酸化還元電位が調整される。また、イオン交換樹脂を充填したカラムに原液を連続的に通液して吸着操作を行う場合、吸着されている還元物質などにより、カラムからの流出液の電位が低下したときは、再度処理原液の電位を上記範囲に上昇させて通液することにより、収率を向上させることが好ましい。

ここで、酸化還元電位は、銀／塩化銀電極規準での値である。

【００２９】

また、吸着工程での処理温度は、特に限定されないが、工業的に実現される室温から、樹脂の劣化を防止するため９０℃以下の範囲で行うことが好ましい。

【００３０】

（３）第二の工程（洗浄工程）

本発明の第二の工程（洗浄工程）は、第一工程での吸着処理後のポリアミン型イオン交換樹脂を洗浄液を用いて洗浄する工程である。吸着処理後の樹脂には、銅イオンなどのカチオン、及びセレン、テルルなどの強酸型イオンは殆ど吸着しないが、溶液が樹脂の空孔内に物理的に含浸されて不純物成分が存在している。。したがって、第二の工程における溶離液として高い品質の白金族元素溶液を回収するには、溶離前にイオン交換樹脂を洗浄して物理的に含まれている含浸液を除去する必要がある。

【００３１】

洗浄剤としては、水が用いられるが、共存する不純物元素に加水分解しやすい元素がある場合は、塩酸が含有されている方が加水分解による沈澱生成を防止することができる。しかし、後述の通り、塩酸濃度が上昇するほどイオン交換樹脂に吸着された白金族元素の溶離率が上昇するので、洗浄時における溶離を抑えるため、希塩酸が好ましく、その塩素イオン濃度は、４モル／リットル未満が好ましく、１モル／リットル以下が特に好ましい。

【００３２】

また、第二の工程における洗浄剤の液温は、特に限定されないが、工業的に実現される常温から、樹脂の劣化を防止するため９０℃以下で行うことが好ましい。

【００３３】

（４）第三の工程（溶離工程）

本発明の第三の工程は、第二の工程で洗浄処理されたイオン交換樹脂から白金族元素を溶離剤を用いて脱着する工程である。溶離剤としては、白金族元素の多くと安定な錯形成をする錯化剤であるチオ尿素の水溶液、または塩酸が使用できる。

【００３４】

チオ尿素水溶液を用いる場合、チオ尿素は、白金族元素と強力な錯形成能力があるため、その広い濃度範囲で溶離が可能である。そこで、チオ尿素水溶液の濃度は限定されないが、水への溶解度、樹脂内に僅かに残存する酸による分解、および経済性などを配慮すると、２．５～１０重量％が好ましい。

塩酸を用いる場合、塩酸は、塩酸濃度が高いほど、液中のクロロ錯体が安定化するため、溶離は迅速に行える。そこで、溶離剤の塩酸濃度としては、４モル／リットル以上が好ましく、さらに好ましくは６モル／リットル以上である。しかしながら、塩化水素の溶解度より、実用上の上限は１２モル／リットルである。

【００３５】

また、第三の工程での溶離温度は、常温でも行えるが、チオ尿素水溶液、塩酸共に高い温度ほど溶離が迅速に行われるので、工業的には、６０℃以上で溶離することが望ましい。９０℃を超えると樹脂が不安定になるため、溶離工程の液温度は６０～９０℃に加温するのが好ましい。

【００３６】

第三の工程においては、溶離剤をカラムに通液した際、流出開始初期に白金族元素を含有する濃厚な液が得られ、その後急激に白金族元素の濃度が低下し、ｍｇ／リットルオーダーの液がしばらく流出する。この後半の液を次回の溶離液として使用すれば溶離を効果的に行うことができる。

【００３７】

（５）白金族元素の回収工程

第三の工程で得られた白金族元素を含有する溶離剤中から、白金族元素が濃縮体として回収される。例えば、溶離剤として、チオ尿素水溶液を用いた場合は、白金族元素のチオ尿素錯体を王水等で酸化分解して白金族元素化合物の水溶液と

し、ヒドラジン等で還元して金属として回収できる。

さらに、チオ尿素水溶液中の白金族元素は、アルカリ性で加水分解し、硫化物の沈澱として回収出来る。この沈澱の生成は中性、室温であっても徐々に進行するが、ｐＨが高いほど、また、温度が高いほど定量的かつ迅速に進行するので、ｐＨ１１以上、温度６０～９０℃が好ましく、８０～９０℃が特に好ましい。この場合、沈殿の濾過で得られた濾液に、アルミニウム、亜鉛等の両性金属、ケイ素等の非金属、硫化物イオンと錯体を形成するアンチモン、錫、ヒ素、ゲルマニウム、モリブデン、セレン、テルルなどの金属イオンを分離することができ、回収沈殿の白金族元素の純度が向上する。

【００３８】

一方、溶離剤として塩酸溶液を用いた場合は、還元して液中から金属粉として容易に回収できる。また、塩酸溶液に塩化アンモニウム等を添加してクロロ錯体として回収できる。

【００３９】

【実施例】

以下に、本発明の実施例、比較例について説明するが、本発明は、この実施例によって何ら限定されるものではない。なお、本実施例においては、樹脂を充填したカラムに通液後、カラムからの流出開始後の流出液量を使用樹脂体積の倍数（ベッド・ボリューム、以下ＢＶと記す。）で表わす。また、金属イオンの分析法はＩＣＰ発光分析法により定量分析した。

【００４０】

実施例１

（１）吸着工程

ガラス製の円筒カラム（Ｇｅｎｅｒａｌ製バイオカラムＢＣシリーズ　ＣＦ－１８－１，外径１８ｍｍ×長さ３００ｍｍ，内径１４ｍｍ）にポリアミン型アニオン交換樹脂（商品名：Ｐｕｒｏｌｉｔｅ　Ａ－８３０　住友化学工業製）を４０ｍｌ充填した。原液として、表１に示す組成及び塩化物イオン濃度８６ｇ／リットルの水溶液を用いた。まず、原液に、亜塩素酸ナトリウムを添加して、酸化還元電位を９７０ｍＶ（銀／塩化銀電極規準）に調整した後、常温で、２００ｍ

１／ｈの流速でカラムに通液した。吸着操作での流出液（吸着後液）の各ＢＶでの液組成の分析結果を、表２に示す。

【００４１】

【表１】

原液の組成(g/l)

Pt	Pd	Ir	Ru	Rh	Cu	Se	Te	As
0.047	0.19	0.030	0.14	0.025	7.76	20.5	3.31	1.99

【００４２】

【表２】

流出液量(BV)と吸着後液組成(g/l)との関係

BV	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh	Cu	Se	Te	As
1	0.0002	<0.0001	<0.0001	0.0009	<0.0001	2.34	3.39	0.72	0.66
2	0.0002	0.0002	0.0001	0.004	0.0005	5.97	15.3	2.43	1.65
3	0.0002	0.0002	<0.0001	0.008	0.001	7.41	19.4	3.03	1.85
4	0.0002	0.0003	0.0009	0.01	0.001	7.76	20.4	3.23	1.87
6	0.0003	0.0003	0.001	0.014	0.002	7.93	20.9	3.32	1.88
9	0.0004	0.0003	0.002	0.019	0.003	7.87	21.1	3.33	1.88
11	0.0005	0.0003	0.002	0.022	0.003	7.84	21.1	3.36	1.88
14	0.001	0.0006	0.003	0.024	0.004	7.81	21.1	3.35	1.87
17	0.002	0.001	0.003	0.026	0.004	7.55	20.4	3.24	1.81
19	0.002	0.002	0.003	0.027	0.004	7.38	19.9	3.17	1.8
21	0.003	0.004	0.005	0.039	0.005	7.87	20.4	3.37	1.88
24	0.006	0.010	0.007	0.041	0.006	7.91	20.8	3.34	1.88
27	0.009	0.018	0.008	0.044	0.007	7.9	20.8	3.36	1.91
29	0.013	0.028	0.009	0.046	0.007	7.13	18.7	3.03	1.9
32	0.015	0.039	0.011	0.05	0.008	7.72	20.4	3.28	1.88
34	0.018	0.054	0.011	0.053	0.008	7.51	19.9	3.18	1.84

【００４３】

表２より、銅、セレン、テルル、ヒ素の濃度は、いずれもＢＶ３以降は原液濃度とほぼ同等であるのに対して、白金族元素は、いずれもＢＶ３４でも原液濃度より低下しており、吸着が依然続行していることがわかる。すなわち、白金族元素が選択的に吸着されていることが分かる。なお、ＢＶ１及び２におけるの濃度が低いのは、カラムに樹脂を充填した時の含有水による。

【００４４】

さらに、表３に、表２の分析結果を元に計算した、吸着後液の流出開始から各

ＢＶまでの平均吸着率を示す。

【００４５】

【表３】

流出開始から各 BV までの平均吸着率(%)

BV	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh	Cu	Se	Te	As
1	99.6	99.9	99.7	99.4	99.6	69.8	83.5	78.2	66.8
2	99.6	99.9	99.7	98.3	98.8	46.8	54.8	52.8	42.3
3	99.6	99.9	99.7	96.9	97.9	32.6	38.2	37.9	30.4
4	99.6	99.9	99.0	95.9	97.4	24.5	28.9	29.1	24.4
6	99.5	99.9	98.1	93.6	95.3	13.9	16.6	17.4	16.9
9	99.4	99.9	96.7	91.5	93.2	9.6	11.1	12.3	13.7
11	99.3	99.9	96.0	89.9	92.0	7.2	8.0	9.2	11.9
14	99.0	99.8	94.9	88.6	90.6	5.8	6.0	7.3	10.8
17	98.5	99.8	94.1	87.5	89.6	5.3	5.1	6.5	10.5
19	98.2	99.7	93.6	86.7	88.9	5.2	4.9	6.2	10.4
21	97.7	99.5	92.5	85.0	87.9	4.5	4.4	5.3	9.9
24	96.5	99.0	90.8	83.5	86.6	3.8	3.7	4.7	9.4
27	95.0	98.1	89.0	82.0	85.1	3.2	3.2	4.0	8.9
29	93.0	97.0	87.4	80.7	84.0	3.7	3.7	4.4	8.5
32	91.0	95.6	85.4	79.4	82.7	3.4	3.4	4.1	8.2
34	88.7	93.7	83.7	78.0	81.6	3.4	3.4	4.1	8.2

【００４６】

表３は、白金族元素の吸着挙動はそれぞれ元素で異なるが、白金族元素のいずれもが吸着率９０％以上が得られるのは、ＢＶ９までであることを示している。

すなわち、樹脂量４０ｍｌに対して、２００ｍｌ／ｈの通液速度で、通液量３６０ｍｌまでは、白金族元素のいずれもが吸着率９０％以上になることを表わしている。これらのデーターから、樹脂量、通液速度、通液量などを目的に応じて設定でき、しかも、本発明の吸着工程は工業的に優れた吸着率を実現できることが分かる。

【００４７】

（２）洗浄工程

上記の吸着処理後の樹脂に、１２０ｍｌ（ＢＶ３容量分）の濃度１モル／リットルの塩酸を、８０ｍｌ／ｈｒの通液速度で通液した。さらに、この塩酸と次工程のチオ尿素との接触を避けるために、１２０ｍｌ（ＢＶ３容量分）の水を通液した。流出液の分析結果を表４及び５に示す。

【００４８】

【表４】

1mol/l 塩酸洗浄流出液量(BV)と洗浄後液組成(g/l)との関係

BV	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh	Cu	Se	Te	As
1	0.002	0.004	0.005	0.014	0.002	5.0	2.3	0.55	2.9
2	<0.0001	<0.0001	0.0003	0.007	0.0004	0.28	0.60	0.039	0.92
3	<0.0001	<0.0001	0.0004	0.005	0.0002	0.091	0.25	0.018	0.53

【００４９】

【表５】

水洗浄流出液量(BV)と洗浄後液組成(g/l)との関係

BV	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh	Cu	Se	Te	As
1	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.006	<0.0001	0.065	0.17	0.017	0.45
3	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.004	<0.0001	0.011	0.02	0.004	0.11

【００５０】

表４及び５は、塩酸洗浄のＢＶ２以降白金族元素の洗浄後液への流出が低いのに対して、銅、セレン、テルル、ヒ素はいずれもが塩酸洗浄の初期に高濃度に流出し、その後の塩酸洗浄，水洗浄で急激に濃度が低下していることを示している。すなわち、不純物元素は樹脂の空孔等へ物理的に含浸あるいは付着したもので、洗浄操作によって樹脂から除去できることが分かる。したがって、白金族元素は樹脂に吸着され、白金族元素以外の不純物元素は吸着工程、それに続く洗浄工程の流出液に収集されることが分かる。

【００５１】

（３）溶離工程

続いて、洗浄処理後の樹脂に、常温で、濃度２．５重量％のチオ尿素水溶液を２００ｍｌ／ｈの通液速度で通液して溶離した。

溶離後の液に、濃度２４重量％の水酸化ナトリウム水溶液を添加してｐＨ１３に調整した後、８０℃まで加温し生成した硫化物沈殿を濾過して、沈殿と濾液の分析を行った。濾液中の白金族元素濃度はいずれも１ｍｇ／リットル以下であった。これより、この方法が、チオ尿素水溶液から、硫化物沈殿として白金族元素を回収する方法として使用出来ることが分かる。沈殿から算出した溶離後液の組

成を表6に、ＢＶ１３．９５までの累積溶離率を表７に示す。

【００５２】

【表６】

チオ尿素水溶液の通液量（BV)と溶離後液組成(g/l)との関係

BV	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh	Cu	Se	Te
1.2	0.003	0.013	0.001	0.019	0.001	0.053	0.075	0.003
2.55	0.611	1.778	0.006	0.972	0.008	0.006	0.667	0.011
4.425	0.700	1.780	0.004	0.480	0.004	0.002	0.108	0.002
6.675	0.117	0.333	0.007	0.200	0.002	0.002	0.030	0.002
9.05	0.005	0.021	0.003	0.076	0.001	0.002	0.005	0.002
11.45	0.001	0.005	0.002	0.041	0.001	0.002	0.003	0.002
13.95	0.000	0.003	0.001	0.020	0.001	0.002	0.002	0.002

【００５３】

【表７】

チオ尿素水溶液の通液量 BV13．95までの累積溶離率(%)

Pt	Pd	Ir	Ru	Rh	Cu	Se	Te
99.6	99.7	8.6	81.4	2.3	47.4	26.3	11.1

【００５４】

表６より、ＢＶ６．６７５で白金族元素の溶離がほぼ終了してこと、また銅、セレン、テルルは既に洗浄分離されているので溶離は少ないことがわかる。

また、表７より、白金、パラジウム、ルテニウムの大部分がチオ尿素水溶液の溶離後液中に回収されることがわかる。

【００５５】

さらに、上記樹脂を水洗の後、液温６０℃にて濃度６モル／リットルの塩酸を２０ｍｌ／ｈの通液速度で通液した。その流出液の分析結果を表８に示す。

【００５６】

【表8】

塩酸の通液量(BV)と溶離後液組成(g/l)との関係

BV	Pt	Rh	Pd	Ir	Ru
1	<0.001	0.0093	0.000064	0.038	0.027
2	<0.001	0.05	0.001	0.13	0.034
3	<0.001	0.059	0.0013	0.093	0.025
4	<0.001	0.045	<0.0013	0.063	0.022
5	<0.001	0.047	<0.001	0.051	0.022
6	0.0017	0.027	0.00025	0.027	0.016
7	0.0015	0.019	0.00029	0.018	0.014
8	0.001	0.014	0.00045	0.013	0.012
9	0.00046	0.0084	<0.001	0.0084	0.01
10	0.0008	0.011	<0.001	0.011	0.013
11	0.00081	0.01	<0.001	0.01	0.012
12	0.00053	0.01	<0.001	0.0094	0.012
13	0.0006	0.01	<0.001	0.0083	0.011
14	0.00013	0.0097	<0.001	0.0084	0.012
15	0.0003	0.0087	<0.001	0.0074	0.011

【００５７】

表８より、イリジウム、ロジウム及び残留していたルテニウムも溶離出来ることが分かる。

【００５８】

以上から明らかなように、本発明の方法によって、白金族元素に比べて高濃度に銅、セレン、テルル、ヒ素などを含有する塩化物溶液から、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウムを分離し回収することが出来ることが分かる。

【００５９】

実施例２

実施例１において、吸着工程において樹脂量６０ｍｌを用い、洗浄工程において濃度１モル／リットルの希塩酸１８０ｍｌを、８０ｍｌ／ｈの通液速度で通液し、さらに１８０ｍの水を通液し、洗浄後の樹脂をカラムから取出し、この樹脂を３分割して、各々濃度２．５重量％のチオ尿素水溶液１００ｍｌ中で１時間撹拌処理、撹拌時の液温度を４０、６０、８０℃にする以外は、実施例１と同様にして回収処理を行った。結果を表９に示す。

【００６０】

【表９】

溶離温度と溶離液中の白金族元素濃度（g／l）の関係

溶離温度（℃）	Pt	Pd	Ru	Ir	Rh
40	0.079	0.36	0.093	0.002	0.004
60	0.089	0.36	0.14	0.004	0.02
80	0.088	0.34	0.16	0.014	0.038

【００６１】

表９より、温度の上昇に伴ない溶離液中の白金族元素濃度が上昇し、特に６０℃以上でロジウムの濃度上昇が大きいことが分かる。即ち、６０℃以上の液温度で溶離を行うのが効率がよい。

【００６２】

実施例３

実施例１において、吸着工程を同様に行い、吸着工程からの流出液量６００ｍｌでの吸着後液の白金族元素濃度を分析した。結果を表１０に示す。

【００６３】

比較例１

実施例１において、吸着工程で、ポリアミン型でない弱塩基性アニオン交換樹脂（商品名：デュオライト　Ａ３７５ＬＦ　住友化学工業製）を用いた以外は、実施例１と同様にして吸着処理をした。吸着工程からの流出液量６００ｍｌでの吸着後液の白金族元素濃度を分析した。結果を表１０に示す。

【００６４】

比較例２

実施例１において、吸着工程で、ポリアミン型でない弱塩基性アニオン交換樹脂（商品名：ダイアイオン　ＷＡ２１Ｊ　三菱化学工業製）を用いた以外は、実施例１と同様にして吸着処理をした。吸着工程からの流出液量６００ｍｌでの吸着後液の白金族元素濃度を分析した。結果を表１０に示す。

【００６５】

【表10】

樹脂種と吸着後液組成（g／l）との関係

	樹脂名	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh
実施例３	Purolite A－835	0.0005	0.0004	0.002	0.016	0.002
比較例１	デュオライト A375LF	0.001	0.012	0.009	0.030	0.012
比較例２	ダイアイオンWA21J	0.005	0.007	0.007	0.024	0.007

【００６６】

表１０より、比較例のポリアミン型でない弱塩基性アニオン交換樹脂のいずれもが、実施例のポリアミン型アニオン交換樹脂よりも、吸着後液のすべての白金族元素の濃度が高いことが分かる。

即ち、本発明のポリアミン型アニオン交換樹脂が、ポリアミン型でない弱塩基性アニオン交換樹脂と比べて、白金族元素の吸着性能において優れていることが分かる。

【００６７】

【発明の効果】

本発明によれば、比較的低濃度に白金族元素を含む一方、高濃度に不純物元素を共存する塩化物溶液から、クロロ錯体等の塩化物の形態である白金族元素をその種類を問わず、イオン交換樹脂を用いて選択的に吸着し、溶離することが出来るのでその工業的価値は極めて大きい。

【書類名】　要約書

【要約】

【課題】　比較的低濃度に白金族元素を含む一方、高濃度に不純物元素を共存する塩化物溶液から、クロロ錯体等の塩化物の形態である白金族元素をその種類を問わず、イオン交換樹脂を用いて選択的に吸着し、溶離する白金族元素を分離回収する方法を提供する。

【解決手段】　白金族元素と不純物元素を含む塩化物溶液から白金族元素を回収する方法において、塩化物溶液をポリアミン型アニオン交換樹脂と接触させて白金族元素を選択的に吸着させる第一の工程、吸着処理後の樹脂を洗浄処理する第二の工程、及び洗浄処理後の樹脂から白金族元素を溶離させる第三の工程を含むことを特徴とする白金族元素の分離回収方法などによって提供。

【選択図】　なし

特願２００２－２９４３７７

出願人履歴情報

識別番号　［０００１８３３０３］

１．変更年月日　１９９０年　８月　６日
［変更理由］　新規登録
住　所　東京都港区新橋５丁目１１番３号
氏　名　住友金属鉱山株式会社